

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号  
特開2001-159713  
(P2001-159713A)

(43) 公開日 平成13年6月12日 (2001.6.12)

(51) Int.Cl. <sup>7</sup>	識別記号	F I	テーマコード* (参考)
G 0 2 B 5/30		G 0 2 B 5/30	
G 0 2 F 1/1335	5 1 0	G 0 2 F 1/1335	5 1 0
1/13363		1/13363	

審査請求 未請求 請求項の数15 O L (全 27 頁)

(21) 出願番号 特願2000-284827(P2000-284827)

(22) 出願日 平成12年9月20日 (2000.9.20)

(31) 優先権主張番号 特願平11-266967

(32) 優先日 平成11年9月21日 (1999.9.21)

(33) 優先権主張国 日本 (J P)

(出願人による申告) 国等の委託研究の成果に係る特許出願 (平成11年度新エネルギー産業技術総合開発機構委託研究、産業活力再生特別措置法第30条の適用を受けるもの)

(71) 出願人 597071652

財団法人 化学技術戦略推進機構  
東京都台東区柳橋2丁目22番13号

(74) 上記1名の代理人 100102668

弁理士 佐伯 憲生

(71) 出願人 301000011

経済産業省産業技術総合研究所長  
東京都千代田区霞が関1丁目3番1号

(74) 上記1名の復代理人 100102668

弁理士 佐伯 憲生

(72) 発明者 松永 代作

東京都港区芝浦4-4-27

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 新規なマイクロパターン偏光素子

(57) 【要約】 (修正有)

【課題】 貼合のような極めて高い位置決め精度を必要とせず、二色性色素化合物の部分的配向に優れているマイクロパターン偏光素子及びその製造方法を確立すること。

【解決手段】 直線偏光を照射した光活性基を有する液晶性高分子薄膜層に二色性分子をマイクロパターン状に配列させてえられる偏光素子光活性基を有する液晶性高分子化合物は、直線偏光照射により光活性基の分子軸配向変化を起こす液晶性高分子のことである。ここで言う分子軸配向変化とは、直線偏光の光エネルギーを吸収した後に、その分子軸の方向がその直線偏光に応じて一定方向に変わる現象を意味する。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】基板上に光活性基を有する液晶性高分子薄膜層及び該液晶性高分子薄膜層に接した二色性分子を含む層を有し二色性分子がマイクロパターン状に配列されている偏光素子。

【請求項2】光活性基が非芳香族性の $N=N$ 、非芳香族性の $C=C$ 、非芳香族性の $C=N$ から選ばれた少なくとも一つの二重結合を含む基である請求項1記載の偏光素子。

【請求項3】液晶性高分子薄膜が、ポリアミド、ポリイミド、ポリエステル、ポリウレタン樹脂薄膜である請求項1又は2記載の偏光素子。

【請求項4】液晶性高分子薄膜が、ポリ桂皮酸ビニル樹脂薄膜である請求項1又は2記載の偏光素子。

【請求項5】二色性分子がリオトロピック液晶性を有する色素である請求項1、2、3又は4記載の偏光素子。

【請求項6】リオトロピック液晶性を有する色素が親水性置換基を有する色素である請求項5記載の偏光素子。

【請求項7】親水性置換基がスルホン酸基、カルボン酸基、アミノ基、水酸基である請求項6記載の偏光素子。

【請求項8】基板上に光活性基を有する液晶性高分子薄膜を形成し、該薄膜に直線偏光を照射した後、該薄膜上に二色性分子をマイクロパターン状に配列させることを特徴とする偏光素子の製造方法。

【請求項9】直線偏光の照射がマイクロパターン状のマスクを介して行われる請求項8記載の偏光素子の製造方法。

【請求項10】直線偏光の照射が偏光性を有するレーザー光を用いて行われる請求項8記載の偏光素子の製造方法。

【請求項11】基板上に光活性基を有する液晶性高分子薄膜を形成し、該薄膜にマイクロパターン状のマスクを介して直線偏光を照射し、ついで別のマイクロパターン状のマスクを介して異なる偏光軸を有する直線偏光を照射した後、該薄膜上に二色性分子をマイクロパターン状に配列させる偏光素子の製造方法。

【請求項12】液晶表示装置であって、対向する上下基板の少なくとも一方が請求項1ないし7のいずれか一項に記載の偏光素子を有する基板である立体表示装置。

【請求項13】光活性基を有する液晶性高分子薄膜

【請求項14】光活性基の分子軸がマイクロパターン状に一定方向に配列していることを特徴とする請求項13記載の液晶性高分子薄膜

【請求項15】光活性基の分子軸が格子状に一定方向に配列していることを特徴とする請求項14記載の液晶性高分子薄膜

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、新規な高偏光率マイクロパターン偏光素子及びその製造方法、更には偏光

軸が異なるマイクロパターン偏光素子を用いた立体視を可能にする液晶表示素子に関する。

## 【0002】

【従来の技術】従来から偏光透過軸方向が異なる複数の偏光領域をパターン形成した偏光素子はいくつか知られている。例えば、特開昭62-96905号公報には延伸したポリビニルアルコールフィルム上にレジストを塗布後パターン露光・現像してレジストをパターンニングし、レジストで覆われていない延伸ポリビニルアルコールフィルム部分を二色性化合物で染色して所望パターンの偏光領域を形成する方法が提案されている。Sadeg M. Farisは1991年の Society of Information and Display Conference において、延伸した二色性ポリビニルアルコールフィルム上にレジストを塗布パターンニング後苛性ソーダ水溶液で溶解除去してパターン化した偏光フィルムを得、偏光軸の直交する二枚のパターン化偏光フィルムを重ね合わせて $\mu\text{Po1}$ という偏光素子を作製し立体視に用いる方法を発表している(SID 91 DIGEST p840-843)。特開平7-261024号公報には基板上に塗布した光配向物質薄膜にパターン状に偏光を照射し、その上に二色性色素溶液を塗布配向させて所望のパターンの偏光領域を形成する方法が提案されている。特開平9-73015号公報には基板をフッ素樹脂の配向膜で被覆しその上にレジストを塗布パターンニング後二色性色素を含む材料を堆積して形成するマイクロパターン化偏光素子が提案されている。特開平10-160932号公報には複数の偏光片を隣接するもの同士の偏光透過軸を異ならせて基材に貼り付ける偏光素子が提案されている。特開平10-160933号公報には基材上に配置した偏光フィルムを部分的にダイサにて削って偏光透過軸を1方向に向けた短冊或いは格子状の部分偏光部材を形成し、この上に偏光軸が異なる方向に偏光フィルムを配置し既にある偏光部材の上の部分の偏光フィルム部分をダイサにて削り取り複数の偏光透過軸を有する偏光素子、或いはダイサで削った部分偏光部材の偏光透過軸の異なるものを貼り合わせた偏光素子が提案されている。

【0003】一方立体視に関しては、様々な方法が提案されており偏光を利用する二眼式立体視はその一つである。偏光眼鏡方式とも呼ばれるもので、右目、左目に各々偏光軸が直交する偏光板を使用した眼鏡をかけ、両眼視差を有する右目用、左目用の画像は各々光の偏波面を直交させ観察者の眼鏡の偏光板により左右の画像情報を各々左右の目に振り分けて観察する方式である。この方式において偏光方向の異なる画像を映し出すには、2台の表示装置や投影装置を用いて作られる画像をハーフミラー或いは偏光ミラーで合成する方法がとられている。この場合、表示装置が高価になり多数の観客に立体画像を見せる場合は適するが、家庭用或いは少人数で見るオフィス用その他ディスプレイには向かないという問題点を有していた。そこで同一面内に偏光軸が直交するマイ

クロパターン偏光素子を表示装置に用いれば、1台の表示装置中に右目用画像と左目用画像を同時に表示することが可能であり装置の価格も安価にする事が出来ると提案されている。

#### 【0004】

【発明が解決しようとする課題】従来から知られている偏光透過軸方向が異なる複数の偏光領域をパターン形成した偏光素子には、次のような問題点がある。特開昭62-96905号公報の方法では、延伸したPVAフィルムを染色するため通常の染色後延伸する方法よりも偏光能が低くなるだけでなくレジストを現像パターンニングする際延伸PVAフィルムが膨潤し一軸性が損なわれ偏光能が更に低下してしまい結果的に満足な偏光率の偏光素子が得られないという問題がある。

【0005】Sadeg M. FarisがSociety of Infomation and Display Conferenceにおいて発表した方法(SID 91 DIGEST p840-843, USP5327285)では、延伸した二色性ポリビニルアルコールフィルム上にレジストを塗布パターンニング後苛性ソーダ水溶液で溶解除去する際に残される偏光素子部分が膨潤するため偏光能が低下する事と偏光軸が直交する2種類の基板を貼り合わせて製造するため貼合の際に極めて高い位置決め精度が要求されるという問題がある。

【0006】特開平7-261024号公報の方法では、基板上に塗布した光配向物質の薄膜にパターン状に偏光を照射し、その上に二色性色素溶液を塗布配向させているが、これに関連して市村はMol. Cryst. Liq. Cryst., 1997, Vol. 298, pp221-226において以下のような報告をしている。この配向した色素膜を原子間力顕微鏡(AFM)で観察してみると図1(a)のように色素が均一に配向した部分と(b)のように色素が殆ど存在せずしかも配向していない部分(クレーター)が観察される。図1(a)の部分と(b)の部分の吸光度を顕微分光光度計で測定し、このクレーターが多いため色素膜全体の均一性が低下し偏光能が不十分なものとなっていることが解った。本発明者等が図1(a)の部分と(b)の部分の吸光度から二色性比(DR)を計算してみると、 $DR(a) \approx 3.0$ 、 $DR(b) \approx 1.3$ と大きな差がありこれらを含めたより広い面積では $DR = 5 \sim 6$ となり表示素子用としては満足できるレベルではなかった。なお、二色性比(DR)の計算は次による。 $DR = A_{\parallel} / A_{\perp}$  : 偏光軸が配向色素の分子長軸と平行な場合の吸光度。 $A_{\perp}$  : 偏光軸が配向色素の分子長軸と垂直な場合の吸光度。

【0007】特開平9-73015号公報の方法では、基板をフッ素樹脂配向膜で被覆しその上にレジストを塗布パターンニング後二色性色素を含む材料を堆積してマイクロパターン化偏光素子を形成しているが、フッ素樹脂配向膜をレジストで処理した場合には現像後も表面に薄く残存するレジスト膜の影響が或いは現像処理の影響でフッ素樹脂配向膜の配向性が減殺されるためかその上に

堆積される二色性色素材料の配向性が十分ではなく偏光能が不十分であるという問題がある。

【0008】特開平10-160932号公報の方法では、複数の偏光片を隣接するもの同士の偏光透過軸を異ならせて基材に貼り付けて偏光素子を形成しているが、複数の偏光片の貼合の際極めて高い位置決め精度が要求されるという問題がある。特開平10-160933号公報の方法では、基材上に配置した偏光フィルムを部分的にダイサにて削って偏光透過軸を1方向に向けた短冊或いは格子状の部分偏光部材を形成し、この上に偏光軸が異なる方向に偏光フィルムを配置し既にある偏光部材の上の部分の偏光フィルム部分をダイサにて削り取り複数の偏光透過軸を有する偏光素子、或いはダイサで削った部分偏光部材の偏光透過軸の異なるものを貼り合わせて偏光素子を形成しているが、ダイサにて削る工程には極めて高い精度が要求され或いは偏光透過軸の異なった複数の部分偏光部材の貼合の際極めて高い位置決め精度が要求されるという問題がある。

【0009】本発明者等は斯かる観点から、貼合のような極めて高い位置決め精度を必要とせず、二色性色素化合物の部分的配向が優れているマイクロパターン偏光素子及びその製造方法を提供することを目的として鋭意検討し本発明に到った。本発明は、特開平7-261024号公報の方法で問題となった、色素が殆ど存在せずしかも配向していない部分(クレーター)の発生を極力減らし二色性化合物の配向を全体的に高めて表示素子用として実用水準にある偏光素子及びその製造方法並びにそれに適する光活性基を有する液晶性高分子薄膜に関するものである。

#### 【0010】

【課題を解決するための手段】本発明者等は、二色性色素分子のマイクロパターン状異方的配列に更に適した光活性分子層について鋭意検討を行い、光活性基を結合させたポリアミド、ポリイミド、ポリエステル等の液晶性重縮合高分子やポリウレタンのような液晶性重付加反応高分子或いは液晶性ポリ桂皮酸ビニルが優れた特性を有することを見出した。本発明において光活性基を有する液晶性高分子薄膜を配向膜とした場合には、図1(b)のようなクレーターが極めて少なく、存在する場合でもその大きさははるかに小さくなっているという驚くべき事実を見出した。そのため平均的な二色性比は格段に大きくなり、表示素子用として十分実用に供せるものを製造できる事が解った。

【0011】即ち、本発明は、(1)基板上に光活性基を有する液晶性高分子薄膜層及び該液晶性高分子薄膜層に接した二色性分子を含む層を有し二色性分子がマイクロパターン状に配列されている偏光素子、(2)光活性基が非芳香族性の $N=N$ 、非芳香族性の $C=C$ 、非芳香族性の $C=N$ から選ばれた少なくとも一つの二重結合を含む基である上記(1)記載の偏光素子、(3)液晶性

高分子薄膜が、ポリアミド、ポリイミド、ポリエステル、ポリウレタン樹脂薄膜である上記(1)又は(2)記載の偏光素子、(4)液晶性高分子薄膜が、ポリ桂皮酸ビニル樹脂薄膜である上記(1)又は(2)記載の偏光素子、(5)二色性分子がリオトロピック液晶性を有する色素である上記(1)、(2)、(3)又は(4)記載の偏光素子、(6)リオトロピック液晶性を有する色素が親水性置換基を有する色素である上記(5)記載の偏光素子、(7)親水性置換基がスルホン酸基、カルボン酸基、アミノ基、水酸基である上記(6)記載の偏光素子、(8)基板上に光活性基を有する液晶性高分子薄膜を形成し、該薄膜に直線偏光を照射した後、該薄膜上に二色性分子をマイクロパターン状に配列させることを特徴とする偏光素子の製造方法、(9)直線偏光の照射がマイクロパターン状のマスクを介して行われる上記(8)記載の偏光素子の製造方法、(10)直線偏光の照射が偏光性を有するレーザー光を用いて行われる上記

(8)記載の偏光素子の製造方法、(11)基板上に光活性基を有する液晶性高分子薄膜を形成し、該薄膜にマイクロパターン状のマスクを介して直線偏光を照射し、ついで別のマイクロパターン状のマスクを介して異なる偏光軸を有する直線偏光を照射した後、該薄膜上に二色性分子をマイクロパターン状に配列させる偏光素子の製造方法、(12)液晶表示装置であって、対向する上下基板の少なくとも一方が上記(1)ないし(7)のいずれか一項に記載の偏光素子を有する基板である立体表示装置、(13)光活性基を有する液晶性高分子薄膜、

(14)光活性基の分子軸がマイクロパターン状に一定方向に配列していることを特徴とする上記(13)記載の液晶性高分子薄膜、(15)光活性基の分子軸が格子状に一定方向に配列していることを特徴とする上記(14)記載の液晶性高分子薄膜、に関する。

【0012】液晶性高分子はある条件下で液晶性を示す高分子であるが、溶媒の存在下でいわゆるリオトロピック液晶性を示す高分子と、溶媒の介在なしに熔融状態で液晶構造を示すサーモトロピック液晶性高分子が知られている。一般に液晶性高分子は液晶状態で流動方向に分子の鎖が高度に配向した層を持ち、その配向状態を固定化することで高強度・高弾性材料を得ている。その他、液晶性高分子薄膜の高度な配向性を利用して、低分子ネマチック液晶の配向膜とする研究も最近は多く見受けられる。

【0013】本発明において光活性基を有する液晶性高分子は高強度材料を得ることが目的ではなく、該高分子薄膜の高度な配向性がある上に形成されるリオトロピック液晶性を有する二色性分子層の配向を十分に制御しうることを利用するものである。

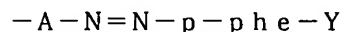
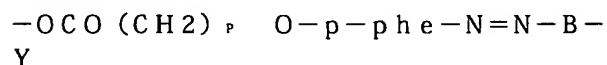
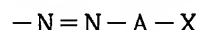
【0014】

【発明の実施の態様】以下、本発明について詳細に説明する。本発明で使用する光活性基を有する液晶性高分子

化合物は、直線偏光照射により光活性基の分子軸配向変化を起こす液晶性高分子のことである。ここで言う分子軸配向変化とは、直線偏光の光エネルギーを吸収した後、その分子軸の方向がその直線偏光に応じて一定方向に変わる現象を意味する。

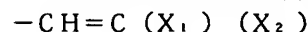
【0015】このような直線偏光照射により光活性基の分子軸配向変化を起こす性質を有する基は全て本発明における光活性基に含まれる。このような光活性基としては、例えばN=N、C=C、C=N、から選ばれた少なくとも一つの二重結合を含み、その二重結合が非芳香族性である基が挙げられる。

【0016】非芳香族性のN=N結合を有する基としては、アゾベンゼン基、アゾナフタレン基、ビスアゾ基、ホルマゼン基等の芳香族アゾ基、更にはアゾキシベンゼン基等を挙げることができる。これらの基の好ましいものとしては例えば下記式



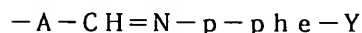
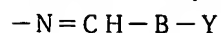
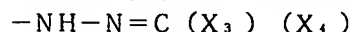
(式中A及びBは置換基を有していてもよいベンゼン環又はナフタレン環を、Xは(C<sub>1</sub>~C<sub>10</sub>)のアルコキシ基又はジ(C<sub>1</sub>~C<sub>3</sub>)アルキルアミノ基を表し、ジアルキルアミノ基におけるアルキル基は両者同じでも又異なってもよく、また非置換又は片方若しくは両者がシアノ基若しくはヒドロキシ基で置換されていてもよい。Yは水素原子、フッ素原子、塩素原子、ニトロ基、シアノ基、(C<sub>1</sub>~C<sub>10</sub>)アルキル基、(C<sub>1</sub>~C<sub>10</sub>)アルコキシ基、(C<sub>1</sub>~C<sub>4</sub>)アルキルオキシカルボニルビニル基、ジ(C<sub>1</sub>~C<sub>3</sub>)アルキルアミノ基、ジヒドロキシエチルアミノ基、ヒドロキシ(C<sub>1</sub>~C<sub>3</sub>)アルキルアミノ基、ジシアノエチルアミノ基又はシアノエチル(C<sub>1</sub>~C<sub>3</sub>)アルキルアミノ基をそれぞれ表す。またpは1~10の整数を表し、pheはベンゼン環を示し、p-phe又はo-pheは2つの置換基がパラ位又はオルト位にあることを示す。)で表される基が挙げられる。

【0017】非芳香族性のC=C結合を有する基としては、ポリエン、スチルベン、スチルバゾール、スチルバゾリウム、桂皮酸、インジゴ、チオインジゴ、ヘミチオインジゴ等の有する基が挙げられる。これらの基の好ましいものとしては例えば下記式



(式中X<sub>1</sub>及びX<sub>2</sub>は片方が水素原子を示し、他方が置換基を有してもよい芳香族6員環、(C<sub>1</sub>~C<sub>3</sub>)アルコキシカルボニル基を示すか、またはX<sub>1</sub>及びX<sub>2</sub>が結合し、-S-o-phe-CO-で示される基を示す。o-pheは置換基を有していてもよい。芳香族6員環及びphe基上の置換基としては前記Yで記載しものなどが挙げられる。)で表される基が挙げられる。

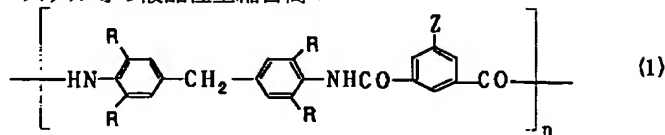
【0018】非芳香族性のC=N結合を有する基としては、芳香族 Schiff 塩基、芳香族ヒドラゾン基等を挙げることができ、好ましいものとして下記式



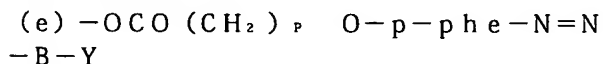
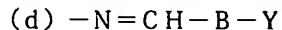
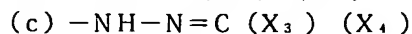
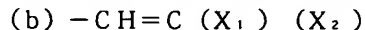
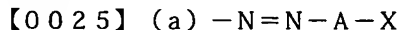
(式中X<sub>3</sub>及びX<sub>4</sub>は片方が水素原子又は低級アルコキシカルボニル基を示し、他方が-B-Yで示される基又は低級アルコキシカルボニル基を示すか、又はX<sub>3</sub>及びX<sub>4</sub>の両方が結合して、-CH=N-N(低級アルキル)-CO-で示される基を示す。また、A、B、Y、p-phe等は前記と同じ意味を示す。)で表される基等が挙げられる。

【0019】これらの光活性基を有する液晶性高分子化合物の吸収する光の波長は、可視光域のものにとどまらず紫外線や赤外線の領域のものも含まれる。これらの光活性基を有する液晶性高分子化合物の薄膜に、該化合物が吸収する波長範囲を含む直線偏光を照射すると容易に分子軸配向変化を起こす。

【0020】本発明で使用する光活性基を有する液晶性高分子としては例えば光活性基を結合させたポリアミド、同ポリイミド、同ポリエステル等の液晶性重縮合高\*



【0024】(式中Rはメチル基、エチル基、i-プロピル基又は塩素原子を、nは5~10000の整数をそれぞれ表す。Zは下記式(a)~(e)で示される基を表す。



【0026】(上記式中Aは置換基を有していてもよいベンゼン環又はナフタレン環を、Xは(C<sub>1</sub>~C<sub>10</sub>)のアルコキシ基又はジ(C<sub>1</sub>~C<sub>3</sub>)アルキルアミノ基を表し、ジアルキルアミノ基におけるアルキル基は両者同じでも又異なってもよく、また非置換又は片方若しくは両者がシアノ基若しくはヒドロキシ基で置換されていてもよい。またX<sub>1</sub>及びX<sub>2</sub>は片方が水素原子を示し、他方が置換基を有していてもよい芳香族6員環、(C<sub>1</sub>~C<sub>3</sub>)アルコキシカルボニル基を示すか、またはX<sub>1</sub>及びX<sub>2</sub>が結合し、-S-o-phe-CO-で示される基

\*分子や光活性基を結合させたポリウレタンのような液晶性重付加反応高分子及び液晶性ポリ桂皮酸ビニル等を挙げることができる。該液晶性高分子は、光活性基を有する単量体を反応させたホモポリマー、光活性基を有する単量体と光活性基を持たない単量体好ましくは同種の単量体とを反応させたコポリマーのいずれでもよい。該コポリマーの場合、光活性基を有する単量体1モルに対して、光活性基を持たない単量体好ましくは同種の単量体を100モル以内の割合で重合させたポリマーが好ましく、より好ましくは光活性基を持たない同種の単量体50モル以内の割合で重合させたポリマーが好ましい。

【0021】該液晶性高分子の具体的な例としては下記一般式(1)~(4)で示される部分構造を有し、かつ高分子全体が実質的にこの部分構造から構成されているホモポリマー又は液晶性ポリ桂皮酸ビニルのホモポリマー、又は該部分構造若しくは桂皮酸ビニルに対応する部分構造をモル割合で、ほぼ1%以上、より好ましくは2%以上含むコポリマーを挙げることが出来る。

【0022】下記一般式(1)

【0023】

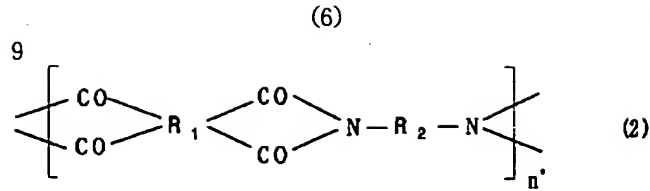
【化1】

を示す。また、X<sub>3</sub>及びX<sub>4</sub>は片方が水素原子又は低級アルコキシカルボニル基を示し、他方が-B-Yで示される基又は低級アルコキシカルボニル基を示すか、又はX<sub>3</sub>及びX<sub>4</sub>の両方が結合して、-CH=N-N(低級アルキル)-CO-で示される基を示す。また、Bは置換基を有していてもよいベンゼン環又はナフタレン環を、Yは水素原子、フッ素原子、塩素原子、ニトロ基、シアノ基、(C<sub>1</sub>~C<sub>10</sub>)アルキル基、(C<sub>1</sub>~C<sub>10</sub>)アルコキシ基、(C<sub>1</sub>~C<sub>4</sub>)アルキルオキシカルボニルビニル基、ジ(C<sub>1</sub>~C<sub>3</sub>)アルキルアミノ基、ジヒドロキシエチルアミノ基、ヒドロキシ(C<sub>1</sub>~C<sub>3</sub>)アルキルアミノ基、ジシアノエチルアミノ基又はシアノエチル(C<sub>1</sub>~C<sub>3</sub>)アルキルアミノ基をそれぞれ表す。またpは1~10の整数を表し、pheはベンゼン環を示し、p-phe又はo-pheは2つの置換基がパラ位又はオルト位にあることを示す。)で表される部分構造を有するポリアミド化合物。

【0027】下記一般式(2)

【0028】

【化2】

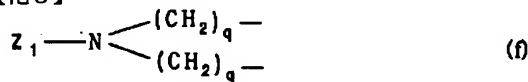


【0029】〔式中R<sub>1</sub>は脂環式又は芳香環テトラカルボン酸の残基、n'は2～10000の整数を示し、R<sub>2</sub>は下記式(f)又は式(g)で表される光活性基を有する基を示す。〕

【0030】式(f)

【0031】

【化3】



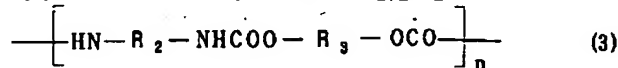
【0032】〔式中Z<sub>1</sub>は

Y-p-phe-N=N-B<sub>0</sub>-、

Y-p-phe-N=CH-B<sub>0</sub>- 又は

Y-p-phe-CH=N-B<sub>0</sub>-

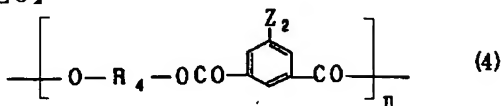
で表される基を示し、B<sub>0</sub>はB又は-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>O(CH<sub>2</sub>)<sub>20</sub>



【0036】〔式中、R<sub>2</sub>は前記一般式(2)におけるのと同じ意味を表し、R<sub>3</sub>は-(CH<sub>2</sub>)<sub>m</sub>-を表し、mは2～8を表す。nは5～10000の整数を表す。〕で表される部分構造を有するポリウレタン化合物、又は下記一般式(4)

【0037】

【化6】



【0038】〔式中Z<sub>2</sub>は(a)-N=N-A-X又は(e)-OCO(CH<sub>2</sub>)<sub>p</sub>O-p-phe-N=N-B-Yで表される基を示し、式中のA、X、p、p-phe、B及びYの各記号は前記一般式(1)と同じ意味を示す。また、R<sub>4</sub>はベンゼン環、ナフテン環、C<sub>4</sub>-C<sub>6</sub>メチレン基(テトラメチレン基及びヘキサメチレン基等)を表し、nは5～10000の整数を表す。〕で表される部分構造を有するポリエステル化合物。

【0039】上記において好ましいものとしては下記のもの挙げることができる。

(1) 一般式(1)においてはZが

前記(a)-N=N-A-X 又は

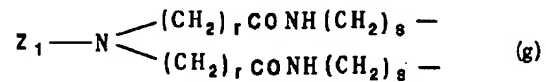
前記(e)-OCO(CH<sub>2</sub>)<sub>p</sub>O-p-phe-N=N-B-Y

である部分構造を有するポリアミド化合物。

\*<sub>2</sub>) p CO-を示し、式中のY、p-phe、B及びpの各記号は前記と同じ意味を示す。またqは2～4の整数を示す。〕又は下記式(g)

【0033】

10 【化4】



【0034】〔式中Z<sub>1</sub>は前記と同じ意味を示し、rは1～5の整数、sは2～8の整数それぞれ示す。〕で表される部分構造を有するポリイミド化合物、又は下記一般式(3)

【0035】

【化5】

(2) 一般式(2)及び(3)においては、前記式(f)又は(g)における

Z<sub>1</sub>がY-p-phe-N=N-A-

である部分構造を有するポリイミド化合物又はポリウレタン化合物。

(3) 一般式(4)の部分構造を有するポリエステル化合物。

(4) 液晶性ポリ桂皮酸ビニルのホモポリマー又はコポリマー。

【0040】これらのうち、上記(1)～(3)の液晶性重縮合高分子及び液晶性重付加反応高分子は、光活性基を有する二官能単量体を用意しもう一方の二官能単量体とを等モルで反応させて所望の液晶性高分子化合物

(ホモポリマー)を得ることが出来る。コポリマーを製造するときには、光活性基を有する二官能単量体と共に例えば光活性基を有しない同種の二官能単量体を併用

し、上記と同様にもう一方の二官能単量体と等モルで反応させることにより所望のコポリマーからなる液晶性高分子化合物を得ることが出来る。光活性基を有する単量体と光活性基を有しない同種の単量体との使用割合を変

えることで高分子化合物中の光活性基の結合量を調節することが出来る。光活性基を有する二官能単量体と反応させるもう一方の二官能単量体としては例えば4, 4'-

ジアミノ-3, 5, 3', 5'-テトラ置換-ジフェニルメタン(Rは前記一般式(1)におけるのと同じ意味を示す。)、脂環式又は芳香環テトラカルボン酸、炭素数2～8の脂肪族ジカルボン酸などを挙げることがで

きる。脂環式又は芳香環テトラカルボン酸としては炭素数4～6員環の脂環式又は芳香環テトラカルボン酸、炭素数8～10の縮合環上に4つのカルボキシル基を持つ縮合環テトラカルボン酸又は2つのカルボキシル基を有する炭素数4～6員環の脂環式又は芳香環若しくは炭素数8～10の縮合環上に2つのカルボキシル基を持つ縮合環が、架橋基を介して又は介さずして、2つ結合したテトラカルボン酸等が挙げられる。架橋基としては特に制限はないが低級アルキレン基、CO、窒素原子、酸素原子などである。

【0041】又、液晶性ポリ桂皮酸ビニルのホモポリマーは桂皮酸ビニルモノマーを重合させることにより得られる。コポリマーを得る場合には適当な共重合体可能な、かつ液晶性を阻害しないかつ光活性基を有しない単量体と共に重合することにより、所望のコポリマーからなる液晶性高分子化合物を得ることが出来る。桂皮酸ビニルモノマーと光活性基を有しない単量体との使用割合を変えることにより高分子化合物中の光活性基の結合量を調節することが出来る。コポリマーを得るために、桂皮酸ビニルモノマーと共重合させる光活性基を有しない単量体としては例えば4-(4'-n-ペンチル)フェニルスチレン、4-(4'-n-ヘキシル)フェニルスチレン、4-(4'-n-ペンチル)シクロヘキシルスチレン、4-(4'-n-ヘキシル)シクロヘキシルスチレン等が挙げられる。

【0042】光活性基を有する二官能単量体と、コポリマーを得るために該光活性基を有する二官能単量体と反応させる光活性基を有しない単量体との使用割合は単量体の構造にも依存するが、1:0から1:100、より好ましくは1:0から1:50の範囲である。

【0043】重合反応は従来公知のポリアミド化合物、ポリイミド化合物、ポリウレタン化合物又はポリエステル化合物、ポリ桂皮酸ビニル重合体を得る従来公知の方法に準じて、通常溶媒中での溶液重合法等で行えばよい。

【0044】上記のようにして得られる本発明で使用する光活性基を有する液晶性高分子はその重合度等については特に制限はなく、樹脂の種類、光活性基の種類等により異なるので一概には言えないが、が通常2以上、好ましくは5以上、更に好ましくは10以上～10000程度である。

【0045】光活性基を有する二官能単量体としては、例えば光活性基をベンゼン核上に有するオルトフタル酸、2個のアルキル基で置換されている窒素原子が更に光活性基で置換されているジ〔アミノ(C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub>)アルキルまたはアミノ(C<sub>2</sub>-C<sub>8</sub>)アルキルアミノカルボニル(C<sub>1</sub>-C<sub>5</sub>)アルキル〕アミン等が挙げられる。

【0046】本発明で使用する液晶性高分子の原料となる光活性基を有する二官能単量体の具体例を次に示す

が、これらは単なる例示で有り、これらに限定されるものではない。

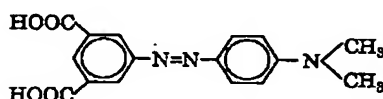
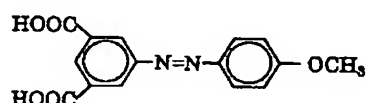
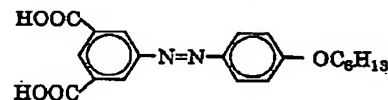
【0047】(1) 光活性基として非芳香族性のN=N結合を有する基を持つ単量体としては下記するものが挙げられる。

①ポリアミド化合物又はポリエステル化合物用に適する単量体

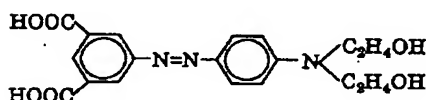
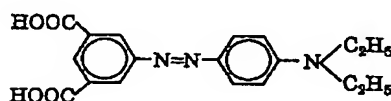
【0048】

【化7】

10



20



30

【0049】

【化8】

40

50

(8)

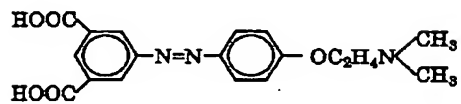
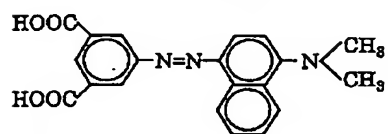
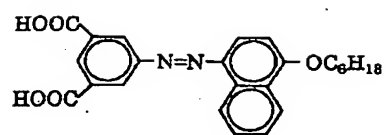
特開2001-159713

14

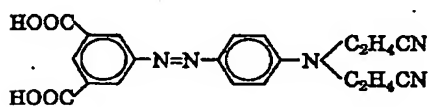
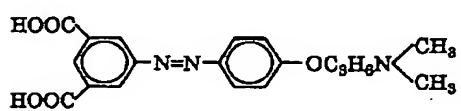
【0050】

【化9】

13

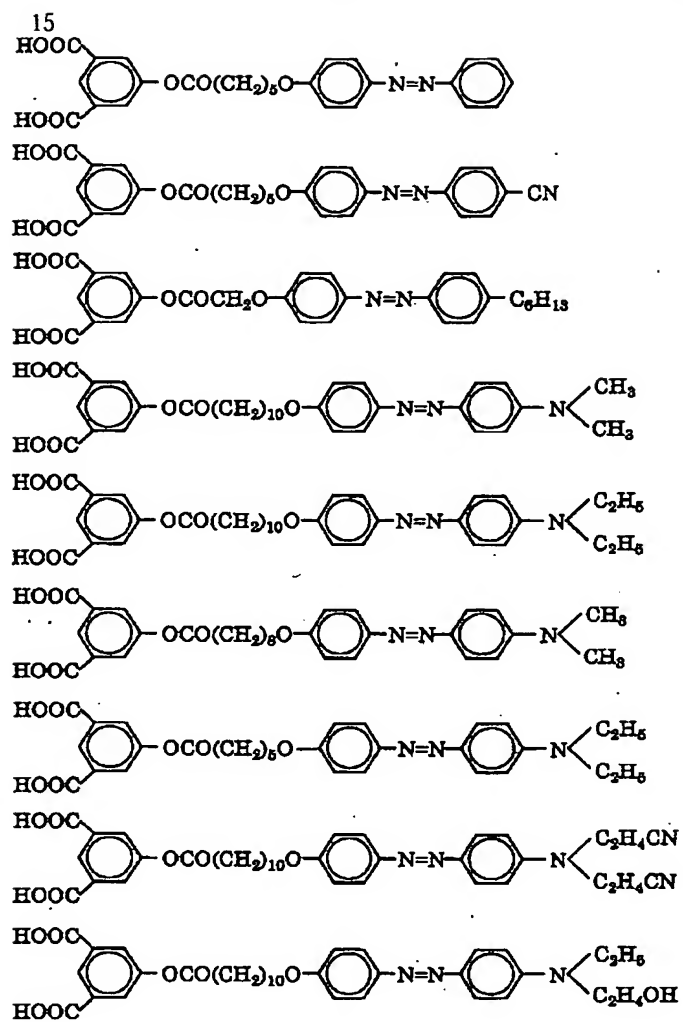


10



20

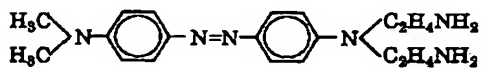
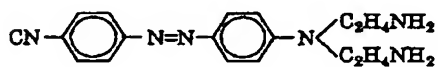
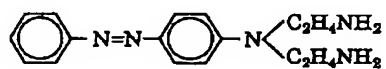
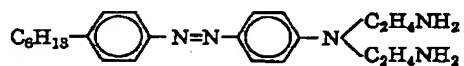




【0051】②ポリイミド化合物又はポリウレタン化合物に適する単量体

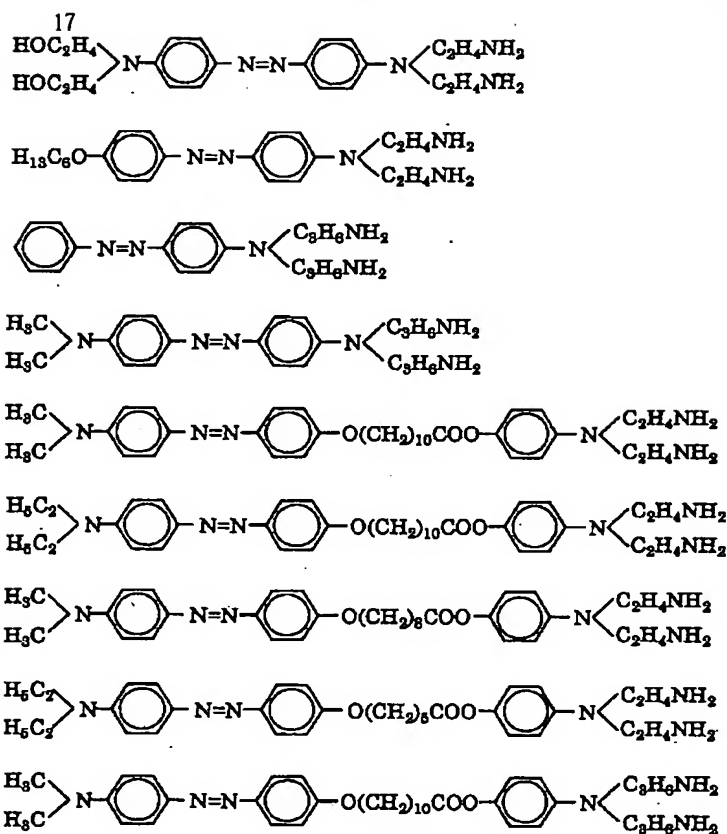
【0052】

【化10】



【0053】

【化11】



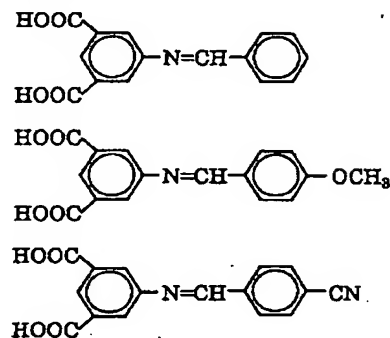
【0054】(2) 光活性基として非芳香族性のC=N結合を有する基を持つ単量体としては下記するものが挙げられる。

①ポリアミド化合物又はポリエステル化合物用に適する単量体

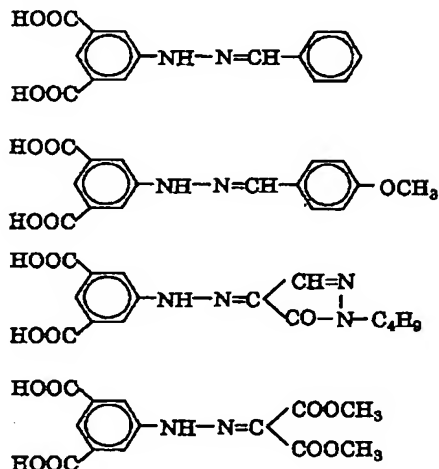
【0055】

【化12】

30



40

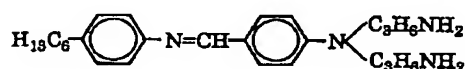
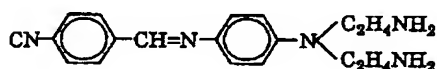
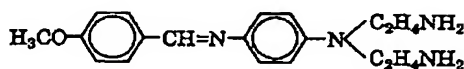
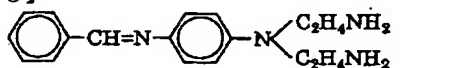


19

【0056】②ポリアミド化合物又はポリエステル化合物用に適する単量体

【0057】

【化13】

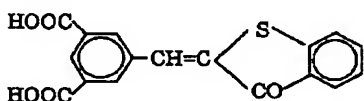
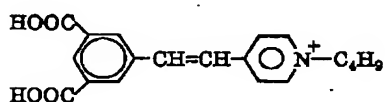
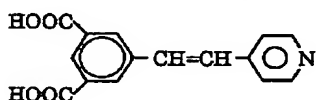
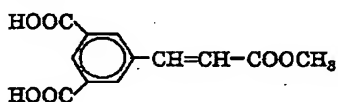
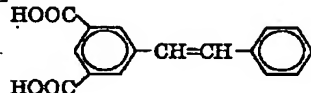


【0058】(2) 光活性基として非芳香族性のC=C結合を有する基を持つ単量体としては下記するものが挙げられる。

①ポリアミド化合物又はポリエステル化合物用に適する単量体

【0059】

【化14】

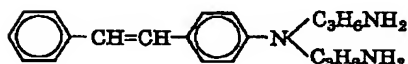
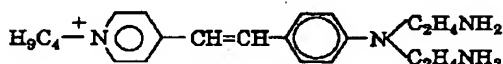
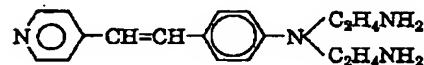
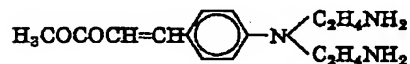
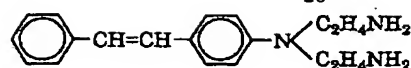


【0060】②ポリイミド化合物又はポリウレタン化合物用に適する単量体

【0061】

【化15】

20



10

20

30

40

50

【0062】このような光活性基を有する液晶性高分子化合物の薄膜を基板上に設ける方法としては、回転塗布法が好ましい。又、この種の液晶性高分子薄膜をラングミュアプロジェクト法によって基板上に設けても良い。更には、これらの液晶性高分子溶液に基板を浸漬して吸着させても良い。膜厚は通常5μm以下程度が好ましく、より好ましくは3μm以下であり、1μm以下でも十分である。これらの塗膜を設ける場合、通常該液晶性高分子を適当な溶媒に溶解し、液晶性高分子溶液として使用する。溶液中の該液晶性高分子の濃度は該液晶性高分子の種類、重合度、塗布方法、希望する膜厚等により適当な濃度は異なるので一概には言えないが、通常0.1重量%~10重量%程度であり、好ましくは0.5重量%~5重量%程度である。適当な濃度は使用する塗布方法で予備的な試験をして容易に決定することができる。使用される溶媒としては該液晶性高分子を溶解するものであれば特に限定されないが、通常ピリジン、ジメチルホルムアミド(DMF)、ジメチルスルフォキシド(DMSO)、N-メチルピロリジノン(NMP)、ジメチルアセトアミド(DMAC)、ジメチルイミダゾリン(DMI)等の非プロトン性極性溶媒が好ましい。

【0063】基板上に設けられた光活性基を有する液晶性高分子化合物の薄膜に直線偏光を照射する方法としては公知の様々な方法が適用できる。マイクロパターン偏光素子を製造するためには、偏光パターンを光活性基を有する液晶性高分子薄膜に焼き付ける事が必要であり、そのためには希望するマスクパターンを通して直線偏光を該薄膜に照射すればよい。或いは、偏光性を有するレーザー光をレンズ等を用いて集光し、それを操作してパターン状に照射すればよい。露光エネルギーは1mJ/cm<sup>2</sup>から10J/cm<sup>2</sup>の範囲が望ましい。該薄膜の直線偏光照射による分子軸配向変化は可逆的であり、マスクパターン毎に異なる偏光軸の直線偏光を照射することに

よりパターンを自由に重ね書きすることが出来る。尚、複雑なパターンを有する偏光素子(板)を一枚製造すれば、その偏光素子(板)をマスクパターンとして使用することで従来困難であった複雑なパターンを有する偏光素子(板)を直線偏光照射という簡便な方法で多数製造することが出来る。

【0064】このようにして得られる一定方向に分子軸の配列した光活性基を有する液晶性高分子薄膜に二色性色素分子をマイクロパターン状に吸着させるだけで、即ち、該薄膜上に二色性色素層をマイクロパターン状に設けるだけで、二色性色素分子の分子軸が光活性基の分子軸の配列方向、即ち該薄膜に照射した直線偏光の偏光軸で規定された方向に配列し、かつ偏光軸が固定されてマイクロパターン偏光素子としての性質が発揮される。このようにして得られるマイクロパターン偏光素子の場合、吸収極大波長における2色性比(DR)を10以上とすることができ、好ましくは20以上であり、更に好ましくは30以上とすることができる。この事を更に具体的に説明すると、一定方向に分子軸の配列した光活性基を有する液晶性高分子薄膜を有する基板上に、二色性色素の溶液を塗布し、所望の温度・湿度条件下に溶媒を蒸発させマイクロパターン状の該色素薄膜を形成する。この際該色素の分子軸は、光活性基を有する液晶性高分子薄膜に照射した直線偏光の偏光軸で規定された方向に配列し該色素薄膜の光の吸収軸が固定されてマイクロパターン偏光素子としての性質が発揮される。二色性色素を溶解する溶媒としては、水、アルコール類、エーテル類、ピリジン、ジメチルホルムアミド(DMF)・ジメチルスルフォキシド(DMSO)・N-メチルピロリジノン(NMP)・ジメチルアセトアミド(DMAC)・ジメチルイミダゾリン(DMI)等の非プロトン性極性溶媒が好ましい。特に水を主体とする混合溶媒が好ましい。有機溶媒の混合量は任意であるが、0~70%特に0~50%が好ましい。又、少量の界面活性剤を添加することも出来る。

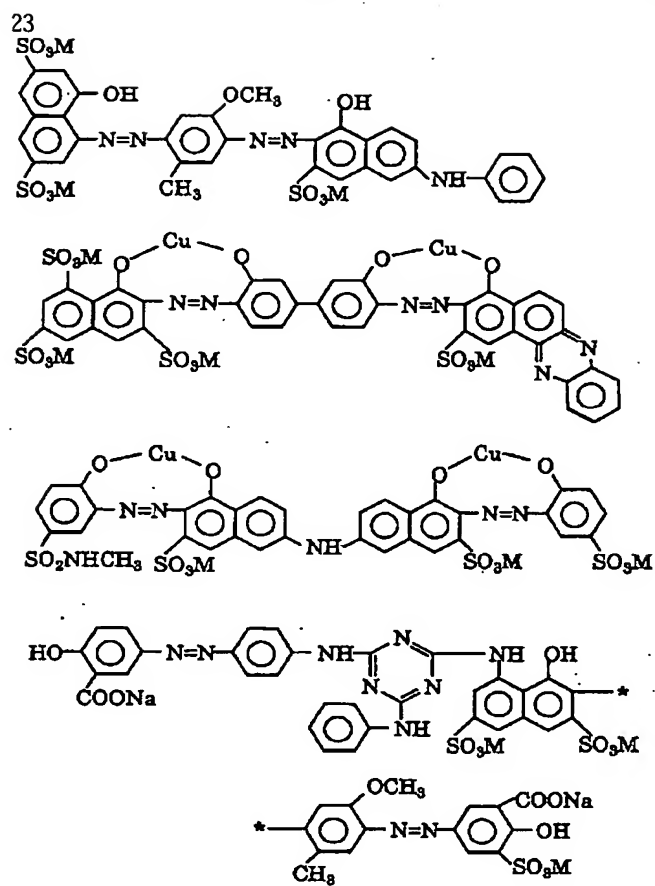
【0065】二色性色素溶液の溶媒を蒸発させ該色素薄膜を形成する温度、湿度条件は、該色素薄膜の偏光素子としての性能を左右する重要な条件である。この条件は、溶媒組成、色素の種類、色素濃度、塗工膜厚等により決められるが、温度は0~200℃、好ましくは5~50℃、湿度は20~80%RH、好ましくは40~70%RH程度である。

【0066】本発明で用いられる二色性色素は、一定の溶媒組成、色素濃度、温度条件下でリオトロピック液晶性を示す化合物でありクロモニック液晶相といわれる会合した集合体を形成しており、この集合体が一定方向に配列することにより、偏光性を示す。又、複数の分子が会合しているために耐光堅牢性に優れるという特徴を有している。例えば芳香族系環構造を有する化合物が好ましい。芳香族系環構造としては、ベンゼン、ナフタリン、アントラセン、フェナントレンの他にチアゾール、ピリジン、ピリミジン、ピリダジン、ピラジン、キノリン等の複素環或いはこれらの4級塩、更にはこれらとベンゼンやナフタリン等との縮合環が特に好ましい。又、これらの芳香族系環にスルホン酸基、カルボン酸基、アミノ基、水酸基等の親水性置換基が導入されていることが好ましい。

【0067】二色性色素としては、例えばアゾ系色素、シアニン系色素、インダンスロン等の縮合系を含むアントラキノン系色素、スチルベン系色素、ピラズロン系色素、ペリレン系色素、ナフタルイミド系色素、トリフェニルメタン系色素、キノリン系色素、オキサジン系色素、チアジン系色素、キノフタロン系色素、インジゴ系色素、チオインジゴ系色素等が挙げられる。水溶性の色素が好ましいがこの限りではない。二色性色素の具体例としては、例えばC.I.Direct Blue 1, C.I.Direct Blue 15, C.I.Direct Blue 67, C.I.Direct Blue 78, C.I.Direct Blue 83, C.I.Direct Blue 90, C.I.Direct Blue 98, C.I.Direct Blue 151, C.I.Direct Blue 168, C.I.Direct Blue 202, C.I.Direct Green 51, C.I.Direct Green 59, C.I.Direct Green 85, C.I.Direct Violet 9, C.I.Direct Violet 48, C.I.Direct Red 2, C.I.Direct Red 39, C.I.Direct Red 79, C.I.Direct Red 81, C.I.Direct Red 83, C.I.Direct Red 89, C.I.Direct Orange 39, C.I.Direct Orange 41, C.I.Direct Orange 49, C.I.Direct Orange 72, C.I.Direct Yellow 12, C.I.Direct Yellow 26, C.I.Direct Yellow 44, C.I.Direct Yellow 50, C.I.Acid Red 37, C.I.No. 27865, C.I.No. 27915, C.I.No. 27920, C.I.No. 29058, C.I.No. 29060, disulfonanthrone, disulfo-N,N'-dixylylperylene tetracarboxydiimide等が挙げられる。次にいくつかの具体例を構造式で次に示す。

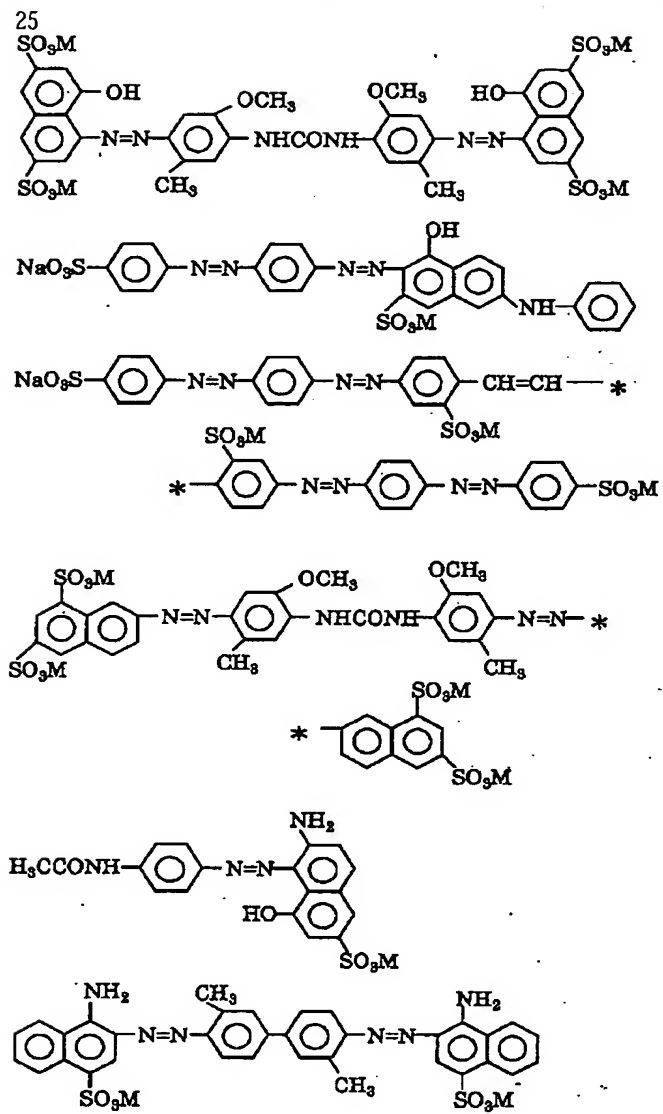
【0068】

【化16】



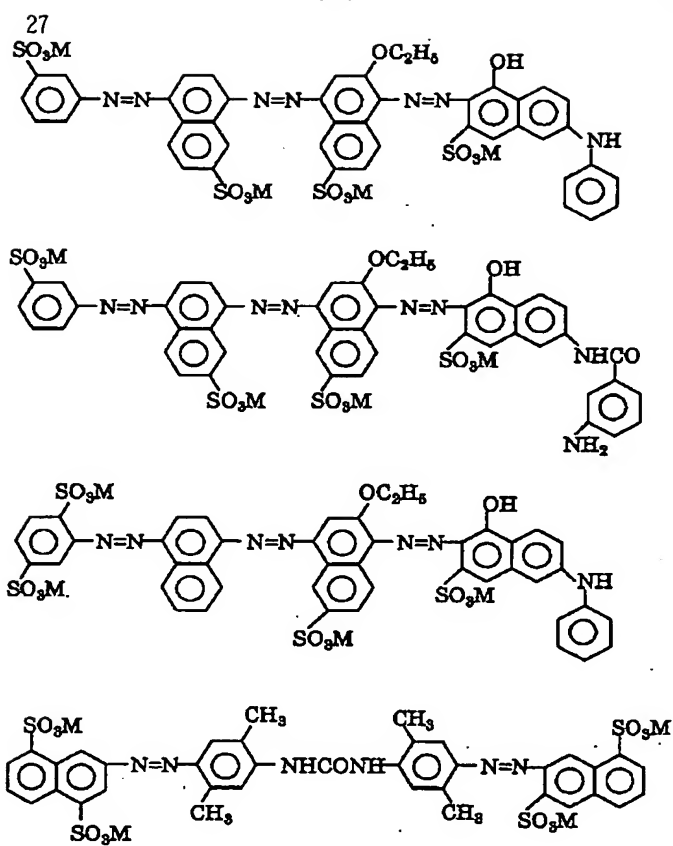
【0069】

【化17】



【0070】

【化18】



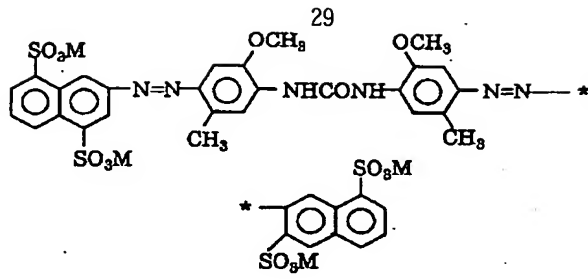
【0071】

【化19】

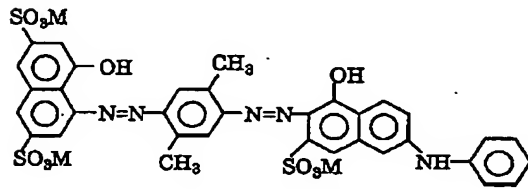
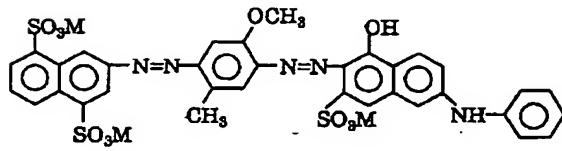
(16)

特開2001-159713  
30

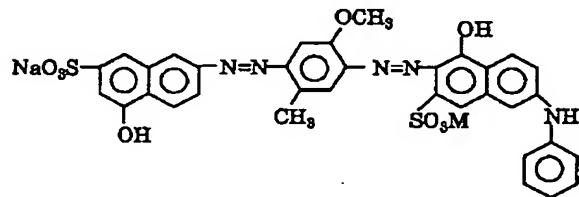
【0072】  
【化20】



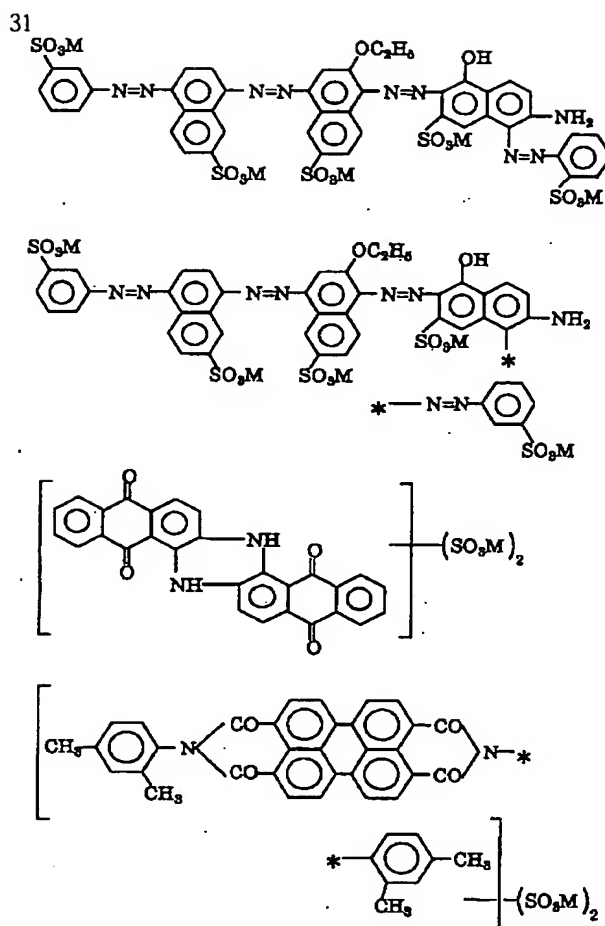
10



20







【0073】

【実施例】以下実施例により本発明を具体的に説明する 30  
が、本発明はこれらの実施例に限定されるものではない。実施例中、部は特に限定しない限り重量部を表す。

【0074】 实施例 1

ポリアミド化合物(1)の合成。  
NMP 50部中に5-(4'-n-ヘキシルオキシフェニルアゾ)イソフタル酸3.7部、4,4'-ジアミノ-3,5,3',5'-テトラエチルジフェニルメタン(TEDPM:日本化薬(株)製)3.1部を加え攪拌溶解する。次いでトリフェニルフォスファイト9.3部、ピリジン2.4部を加え、100℃にて10時間攪拌反応する。反応終了後水30部を加え、上澄み液をデカンテーションで除き2%炭酸ソーダ水溶液100部を加え一晚攪拌し、結晶化させる。生成した結晶を濾過し水洗乾燥して、ポリアミド化合物(1)6.4部を得る。少量のNMPに加熱溶解しメタノールで希釈し再沈殿精製する。

【0075】光活性基含有ポリアミド薄膜の作製及び直線偏光照射。

上記ポリアミド化合物(1)精製品2部をNMP98部に溶解し、2%ポリマー溶液を作製する。次にガラス基 50

板上に乾燥膜厚約0.6-0.7  $\mu\text{m}$ となるようにスピニングし、180℃にて10分間加熱乾燥して該ポリアミド薄膜を形成する。超高圧水銀ランプ(500W/h r)を使用し400nmカットオフフィルターで可視光とし、更に偏光板を通して直線偏光とした後ストライプ状のマスクを介して該ポリアミド薄膜を形成したガラス基板の膜面上に50cmの距離から1分間照射して、偏光照射部分の光活性基の分子軸を一定方向に配列させる。

【0076】会合性二色性色素膜の作製。

C.I. Direct Blue 67 1部、エマルゲン108（ノニオン界面活性剤：花王（株）製）0.02部を脱イオン水8.98部に加熱溶解し色素溶液を調製する。この色素溶液を上記ポリアミド薄膜基板の膜面上にスピコートし、40℃、60%RHの条件下に乾燥して本発明のストライプ状の偏光素子を得る。その可視吸収スペクトルを図1に示す。吸収極大波長における二色性比は、25であった。

【0077】ポリアミド化合物(1)の原料として使用した5-(4'-n-ヘキシルオキシフェニルアソ)イソフタル酸の合成。

水70部中に5-アミノイソフタル酸ジエチルエステル21.9部、6N塩酸31部を加え氷水で冷却する。

亜硝酸ソーダ6.4部を水20部に溶解し、5℃以下で添加してジアゾ化する。別に、フェノール8.7部、炭酸ソーダ11.2部、水100部のカップリング溶液を調製し氷水で冷却する。このカップリング溶液中に5℃以下で上記ジアゾニウム溶液を添加し、10℃以下で終夜攪拌する。次いで、6N塩酸20部を加え濾過し水洗乾燥してモノアゾ色素5-(4'-オキシフェニルアゾ)イソフタル酸ジエチルエステル28.7部を得る。次に、DMF60部中に上記モノアゾ色素11.6部、炭酸ソーダ3.6部、n-ヘキシルブロマイド8.4部を仕込み100℃で10時間攪拌反応する。反応後水120部を加え終夜攪拌する。析出した結晶を濾過し水洗する。更に、このウェットケーキをメタノール60部中に苛性ソーダ4.1部を溶解した溶液に仕込み55-65℃で4時間攪拌反応する。反応終了後水200部を加えて完全溶解するのを確認して6N塩酸を加えて中和し析出する結晶を濾過水洗乾燥して、5-(4'-n-ヘキシルオキシフェニルアゾ)イソフタル酸5.6部を得る。

#### 【0078】実施例2

ポリアミド化合物(2)の合成。

NMP50部中に5-(4'-メトキシフェニルアゾ)イソフタル酸3.0部、4,4'-ジアミノ-3,5,3',5'-テトラエチルジフェニルメタン(TEDPM)3.1部を加え攪拌溶解する。次いでトリフェニルフォスファイト9.3部、ピリジン2.4部を加え、100℃にて10時間攪拌反応する。反応終了後水30部を加え、上澄み液をデカンテーションで除き2%炭酸ソーダ水溶液100部を加え一晚攪拌し、結晶化させる。生成した結晶を濾過し水洗乾燥して、ポリアミド化合物(2)5.7部を得る。少量のNMPに加熱溶解しメタノールで希釈し再沈殿精製する。

【0079】光活性基含有ポリアミド薄膜の作製及び直線偏光照射。

上記ポリアミド化合物(2)精製品2部をNMP98部に溶解し、2%ポリマー溶液を作製する。実施例1に準じて該ポリアミド薄膜を形成し、ストライプ状のマスクを介して該ポリアミド薄膜を形成したガラス基板の膜面上に50cmの距離から1分間直線偏光を照射して、偏光照射部分の光活性基の分子軸を一定方向に配列させる。

#### 【0080】会合性二色性色素膜の作製。

Benzopurpurine 4Bを1部、エマルゲン108(商品名:ノニオン界面活性剤:花王(株)製)0.02部を脱イオン水8.98部に加熱溶解し色素溶液を調製する。この色素溶液を上記ポリアミド薄膜基板の膜面上にスピンコートし、40℃、60%RHの条件下に乾燥して本発明のストライプ状の偏光素子を得る。その可視吸収スペクトルを図2に示す。吸収極大波長における二色性比は、30であった。

【0081】ポリアミド化合物(2)の原料として使用した5-(4'-メトキシフェニルアゾ)イソフタル酸の合成。

DMF100部中に、実施例1で得たモノアゾ色素5-(4'-オキシフェニルアゾ)イソフタル酸ジエチルエステル17.1部、炭酸ソーダ5.3部、トルエンスルホン酸メチル18.6部を仕込み100℃で10時間攪拌反応する。反応後水200部を加え終夜攪拌する。析出した結晶を濾過し水洗する。更に、このウェットケーキをメタノール100部中に苛性ソーダ6.0部を溶解した溶液に仕込み55-65℃で5時間攪拌反応する。反応終了後水200部を加えて完全溶解するのを確認して6N塩酸を加えて中和し析出する結晶を濾過水洗乾燥して、5-(4'-メトキシフェニルアゾ)イソフタル酸12.7部を得る。

#### 【0082】実施例3

ポリアミド化合物(3)の合成。

NMP50部中に5-(4'-ジメチルアミノフェニルアゾ)イソフタル酸3.1部、4,4'-ジアミノ-3,5,3',5'-テトラエチルジフェニルメタン(TEDPM:日本化薬(株)製)3.1部を加え攪拌溶解する。次いでトリフェニルフォスファイト9.3部、ピリジン2.4部を加え、100℃にて10時間攪拌反応する。反応終了後水50部を加え、上澄み液をデカンテーションで除き2%炭酸ソーダ水溶液100部を加え一晚攪拌し、結晶化させる。生成した結晶を濾過し水洗乾燥して、ポリアミド化合物(3)5.9部を得る。少量のNMPに加熱溶解しメタノールで希釈し再沈殿精製する。

【0083】光活性基含有ポリアミド薄膜の作製及び直線偏光照射。

上記ポリアミド化合物(3)精製品2部をNMP98部に溶解し、2%ポリマー溶液を作製する。次にガラス基板上に乾燥膜厚約0.6-0.7μmとなるようにスピンコートし、180℃にて10分間加熱乾燥して該ポリアミド薄膜を形成する。超高圧水銀ランプ(500W/hr)を使用し500nmカットオフフィルターで可視光とし、更に偏光板を通して直線偏光とした後ストライプ状のマスクを介して該ポリアミド薄膜を形成したガラス基板の膜面上に50cmの距離から1分間照射して、偏光照射部分の光活性基の分子軸を一定方向に配列させる。

#### 【0084】会合性二色性色素膜の作製。

C.I.Direct Blue 67 1部、エマルゲン108(商品名:ノニオン界面活性剤:花王(株)製)0.02部を脱イオン水8.98部に加熱溶解し色素溶液を調製する。この色素溶液を上記ポリアミド薄膜基板の膜面上にスピンコートし、40℃、60%RHの条件下に乾燥して本発明のストライプ状の偏光素子を得る。その可視吸収スペクトルを図3に示す。吸収極大波長における二色性比は、25であった。

【0085】ポリアミド化合物(3)の原料として使用した5-(4'-ジメチルアミノフェニルアゾ)イソフタル酸の合成。

氷水100部中に5-アミノイソフタル酸9.05部、6N塩酸17部を加え氷水で冷却する。亜硝酸ソーダ3.45部を氷水10部に溶解し、5℃以下で添加してジアゾ化する。別に、N、N-ジメチルアニリン6.3部、6N塩酸8.5部、氷水60部のカップリング溶液を調製し氷水で冷却する。このカップリング溶液中に5℃以下で上記ジアゾニウム溶液を添加し、2%炭酸ソーダ溶液を加えてpH4~6を保ちながら10℃以下で終夜攪拌する。析出した結晶を濾過し水洗乾燥してモノアゾ色素5-(4'-ジメチルアミノフェニルアゾ)イソフタル酸15.5部を得る。

#### 【0086】実施例4

ポリアミド化合物(4)の合成。

NMP50部中に5-(4'-(4''-ジメチルアミノフェニルアゾ)フェノキシウンデカノイルオキシ)イソフタル酸5.9部、4,4'-ジアミノ-3,5,3',5'-тетраэтилдифенилметан (TEDP M) 3.1部を加え攪拌溶解する。次いでトリフェニルフォスファイト9.3部、ピリジン2.4部を加え、100℃にて10時間攪拌反応する。反応終了後水30部を加え、上澄み液をデカンテーションで除き2%炭酸ソーダ水溶液100部を加え一晩攪拌し、結晶化させる。生成した結晶を濾過し水洗乾燥して、ポリアミド化合物(4)8.7部を得る。少量のNMPに加熱溶解しメタノールで希釈し再沈殿精製する。

【0087】光活性基含有ポリアミド薄膜の作製及び直線偏光照射。

上記ポリアミド化合物(4)精製品2部をNMP98部に溶解し、2%ポリマー溶液を作製する。実施例3に準じて該ポリアミド薄膜を形成し、ストライプ状のマスクを介して該ポリアミド薄膜を形成したガラス基板の膜面上に50cmの距離から1分間直線偏光を照射して、偏光照射部分の光活性基の分子軸を一定方向に配列させ

る。

【0088】会合性二色性色素膜の作製。

C.I. Direct Blue 1を1部、エマルゲン108(ノニオン界面活性剤：花王(株)製)0.02部を脱イオン水8.98部に加熱溶解し色素溶液を調整する。この色素溶液を上記ポリアミド薄膜基板の膜面上にロールコートし、30℃、60%RHの条件下に乾燥して本発明のストライプ状の偏光素子を得る。吸収極大波長における二色性比は、30であった。

10 【0089】ポリアミド化合物(4)の原料として使用した5-(4'-(4''-ジメチルアミノフェニルアゾ)フェノキシウンデカノイルオキシ)イソフタル酸の合成。

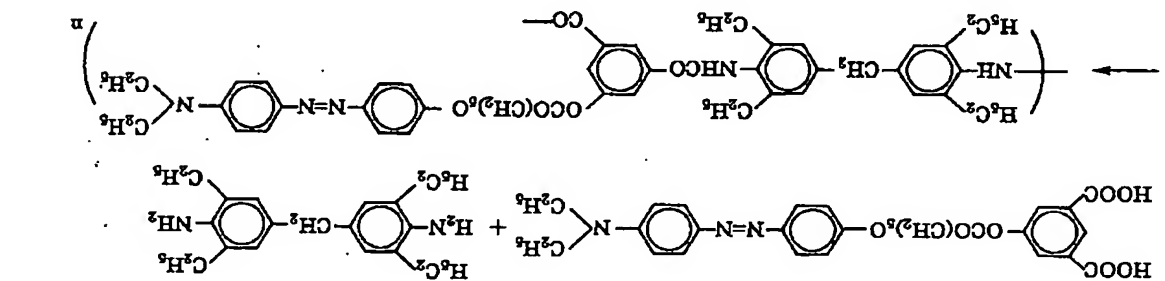
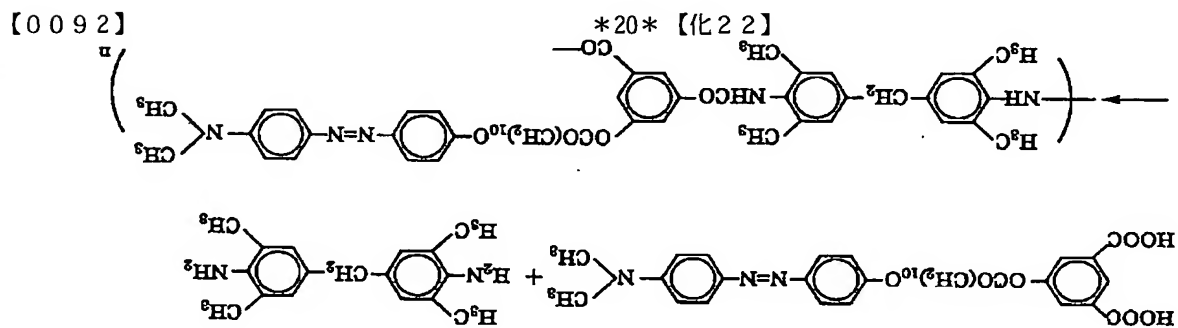
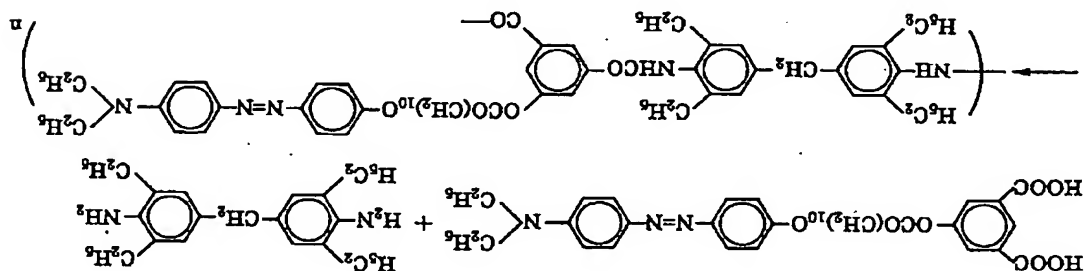
4-オキシ(4'-ジメチルアミノフェニルアゾ)ベンゼンと11-ブロムウンデカン酸より合成した4-(4'-ジメチルアミノフェニルアゾ)フェノキシウン

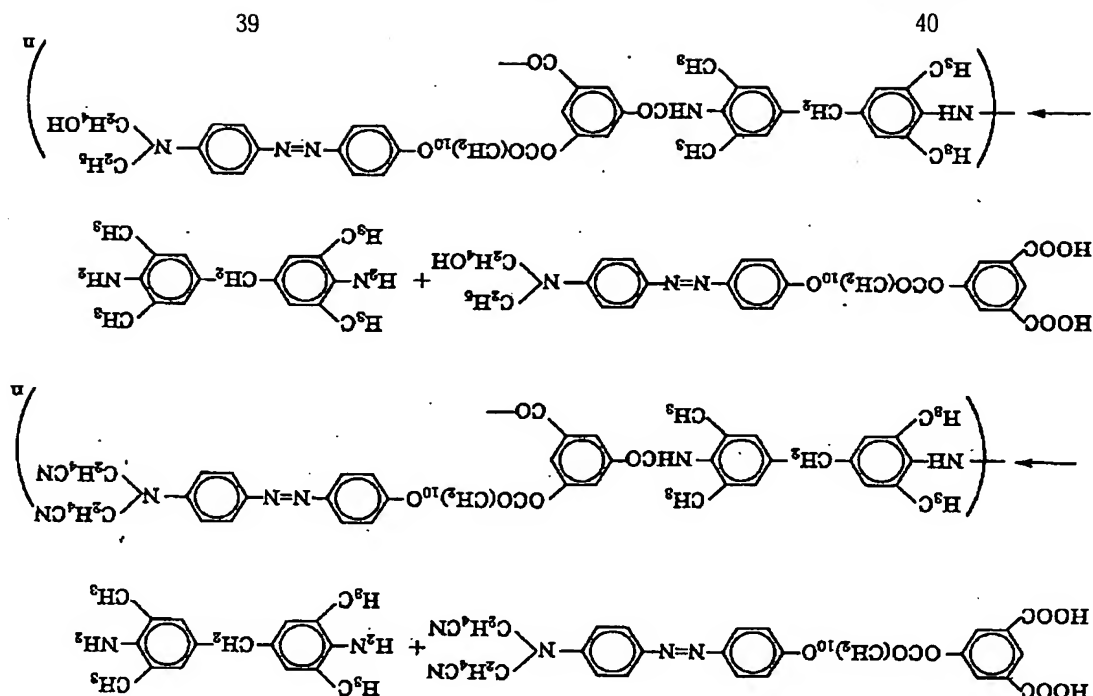
デカン酸8.5部と塩化チオニル9.6部をトルエン30部中で室温で5時間攪拌反応させる。その後減圧下に過剰の塩化チオニルを留去し、氷水で冷却しながら5-オキシイソフタル酸ジテトラピラニルエステル7.5部とピリジン9.6部を溶解したDMF20部を滴下する。5-10℃で15時間攪拌反応させる。反応終了後2%炭酸ソーダ水溶液500部で希釈し、トルエン100部を追加し分液する。トルエン層を水洗し無水硫酸ソーダで乾燥後トルエンを減圧留去して油分を得る。これをジオキサン100部に溶解し濃塩酸10部を加え攪拌反応させエステル基を加水分解する。5%炭酸ソーダ水溶液で中和し析出した結晶を濾過し水洗乾燥して5-(4'-(4''-ジメチルアミノフェニルアゾ)フェノキシウンデカノイルオキシ)イソフタル酸の粗製品を得る。アルコールで再結晶して精製品を得る。

30 【0090】実施例4と同様にして表1に示すポリアミド化合物が得られ、同様の光配向効果が得られる。

【0091】

【化21】





## 【0094】実施例5

ポリアミド化合物(4)の別途合成方法。

4-(4'-ジメチルアミノフェニルアゾ)フェノキシウンデカン酸8、5部と塩化チオニル9、6部をトルエン30部中で室温で5時間攪拌反応させる。その後減圧下に過剰の塩化チオニルを留去し、氷水で冷却しながらポリ(イミノ-5-オキシイソフタロイルイミノ-1,4-(3,5-ジエチル)フェニレン-メチレン-1,4-(3,5-ジエチル)フェニレン4、6部とピリジン9、6部をNMP100部に溶解した液を滴下する。5-10℃で15時間攪拌反応させる。反応終了後2%炭酸ソーダ水溶液500部で希釈し、トルエンを留去した後析出した結晶を濾過し水洗乾燥する。粗製ポリアミドを少量のNMPに加熱溶解しメタノールで希釈して再沈殿精製する。このものはNMR測定から約50%のオキシ基が4-(4'-ジメチルアミノフェニルアゾ)フェノキシウンデカノイル基で置換されていることが明らかであった。

## 【0095】実施例6

ポリアミド化合物(6)の合成。

NMP50部中に5-(4'-ジメチルアミノナフチルアゾ)イソフタル酸3、6部、4,4'-ジアミノ-3,5,3',5'-テトラエチルジフェニルメタン(TEDPM:日本化薬(株)製)3、1部を加え攪拌溶解する。次いでトリフェニルフォスファイト9、3部、ピリジン2、4部を加え、100℃にて10時間攪拌反応する。反応終了後水50部を加え、上澄み液をデカンテーションで除き2%炭酸ソーダ水溶液100部を加え一晩攪拌し、結晶化させる。生成した結晶を濾過し

水洗乾燥して、ポリアミド化合物(6)6、4部を得る。少量のNMPに加熱溶解しメタノールで希釈し再沈殿精製する。

【0096】光活性基含有ポリアミド薄膜の作製及び直線偏光照射。

上記ポリアミド化合物(6)精製品2部をNMP98部に溶解し、2%ポリマー溶液を作製する。次にガラス基板上に乾燥膜厚約0.6-0.7μmとなるようにスピンコートし、180℃にて10分間加熱乾燥して該ポリアミド薄膜を形成する。超高圧水銀ランプ(500W/h r)を使用し550nmカットオフフィルターで可視光とし、更に偏光板を通して直線偏光とした後ストライプ状のマスクを介して該ポリアミド薄膜を形成したガラス基板の膜面上に50cmの距離から1分間照射して、偏光照射部分の光活性基の分子軸を一定方向に配列させる。

【0097】会合性二色性色素膜の作製。

C.I. Direct Blue 67 1部、エマルゲン108(商品名:ノニオン界面活性剤:花王(株)製)0.02部を脱イオン水8、98部に加熱溶解し色素溶液を調製する。この色素溶液を上記ポリアミド薄膜基板の膜面上にスピンコートし、40℃、60%RHの条件下に乾燥して本発明のストライプ状の偏光素子を得る。その可視吸収スペクトルを図4に示す。吸収極大波長における二色性比は、25であった。

【0098】ポリアミド化合物(6)の原料として使用した5-(4'-ジメチルアミノナフチルアゾ)イソフタル酸の合成。

氷水100部中に5-アミノイソフタル酸9、05部、6N塩酸17部を加え氷水で冷却する。亜硝酸ソー

ダ3. 45部を水10部に溶解し、5℃以下で添加してジアゾ化する。別に、1-N、N-ジメチルナフチルアミン8. 9部、6N塩酸8. 5部、氷水60部のカップリング溶液を調製し氷水で冷却する。このカップリング溶液中に5℃以下で上記ジアゾニウム溶液を添加し、2%炭酸ソーダ溶液を加えてpH4~6を保ちながら10℃以下で終夜撹拌する。析出した結晶を濾過し水洗乾燥してモノアゾ色素5-(4'-ジメチルアミノナフチルアゾ)イソフタル酸15. 8部を得る。

#### 【0099】実施例7

ポリアミド化合物(7)の合成。

NMP50部中に5-(4'-メトキシナフチルアゾ)イソフタル酸3. 5部、4, 4'-ジアミノ-3, 5, 3', 5'-テトラエチルジフェニルメタン(TEDPM)3. 1部を加え撹拌溶解する。次いでトリフェニルフォスファイト9. 3部、ピリジン2. 4部を加え、100℃にて10時間撹拌反応する。反応終了後水50部を加え、上澄み液をデカンテーションで除き2%炭酸ソーダ水溶液100部を加え一晩撹拌し、結晶化させる。生成した結晶を濾過し水洗乾燥して、ポリアミド化合物(7)3. 5部を得る。少量のNMPに加熱溶解しメタノールで希釈し再沈殿精製する。

【0100】光活性基含有ポリアミド薄膜の作製及び直線偏光照射。

上記ポリアミド化合物(7)精製品2部をNMP98部に溶解し、2%ポリマー溶液を作製する。実施例1に準じて該ポリアミド薄膜を形成し、ストライプ状のマスクを介して該ポリアミド薄膜を形成したガラス基板の膜面上に50cmの距離から1分間直線偏光を照射して、偏光照射部分の光活性基の分子軸を一定方向に配列させる。

#### 【0101】会合性二色性色素膜の作製。

Benzopurpurine 4Bを1部、エマルゲン108(ノニオン界面活性剤：花王(株)製)0. 02部を脱イオン水8. 98部に加熱溶解し色素溶液を調製する。この色素溶液を上記ポリアミド薄膜基板の膜面上にスピンコートし、40℃、60%RHの条件下に乾燥して本発明のストライプ状の偏光素子を得る。その可視吸収スペクトルを図5に示す。吸収極大波長における二色性比は、30であった。

【0102】ポリアミド化合物(7)の原料として使用した5-(4'-メトキシナフチルアゾ)イソフタル酸の合成。

水40部中に5-アミノイソフタル酸ジエチルエステル12. 6部、6N塩酸18部を加え氷水で冷却する。亜硝酸ソーダ3. 67部を水10部に溶解し、5℃以下で添加してジアゾ化する。別に、1-ナフトール7. 7部、炭酸ソーダ6. 5部、水60部のカップリング溶液を調製し氷水で冷却する。このカップリング溶液中に5℃以下で上記ジアゾニウム溶液を添加し、10℃以下で

終夜撹拌する。次いで、6N塩酸12部を加え濾過し水洗乾燥してモノアゾ色素5-(4'-メトキシナフチルアゾ)イソフタル酸ジエチルエステル20. 7部を得る。次に、DMF60部中に上記モノアゾ色素12. 5部、炭酸ソーダ2. 9部、トルエンスルホン酸メチル10. 0部を仕込み100℃で10時間撹拌反応する。反応後水120部を加え終夜撹拌する。析出した結晶を濾過し水洗する。更に、このウェットケーキをメタノール70部中に苛性ソーダ3. 3部を溶解した溶液中に仕込み55-65℃で4時間撹拌反応する。反応後水200部を加えて完全溶解するのを確認して6N塩酸を加えて中和し析出する結晶を濾過水洗乾燥して、5-(4'-メトキシナフチルアゾ)イソフタル酸5. 6部を得る。

#### 【0103】実施例8

ポリイミド(8)の合成。

4-ジメチルアミノ-4'-ージ(アミノエチル)アミノフェニルアゾベンゼン3. 26部、N-メチル-2-ピロリドン60部を四つ口フラスコに仕込み水冷下窒素を吹き込みながら撹拌溶解する。次いでシクロペンタン-1, 2, 3, 4-テトラカルボン酸無水物2. 1部を少量ずつ添加する。添加終了後水冷下4時間、60℃で10時間反応させポリアミック酸溶液を得る。これにN-メチル-2-ピロリドン40部を追加して5%ポリアミック酸溶液を調整し、ガラス基板上に乾燥膜厚約0. 6-0. 7μmとなるようにスピンコートし、200℃で1時間加熱して該ポリイミド薄膜を得る。超高圧水銀ランプ(500W/h r)を使用し550nmカットオフフィルターで可視光とし、更に偏光板を通して直線偏光とした後ストライプ状のマスクを介して該ポリアミド薄膜を形成したガラス基板の膜面上に50cmの距離から1分間照射して、偏光照射部分の光活性基の分子軸を一定方向に配列させる。

#### 【0104】会合性二色性色素膜の作製。

C.I. Direct Blue 67 1部、エマルゲン108(ノニオン界面活性剤：花王(株)製)0. 02部を脱イオン水8. 98部に加熱溶解し色素溶液を調整する。この色素溶液を上記ポリアミド薄膜基板の膜面上にロールコートし、40℃、60%RHの条件下に乾燥して本発明のストライプ状の偏光素子を得る。吸収極大波長における二色性比は、25であった。

#### 【0105】実施例9

ポリイミド(9)の合成。

N, N-ジアミノエチル-4-(4'-ジメチルアミノフェニルアゾ)フェノキシウンデカノイルオキシ)アニリン3. 01部、N-メチル-2-ピロリドン60部を四つ口フラスコに仕込み水冷下窒素を吹き込みながら撹拌溶解する。次いで、4, 4'-オキシジフタル酸無水物1. 55部を少量ずつ添加する。添加終了後水冷下4時間、60℃で10時間反応させポリアミック

10

20

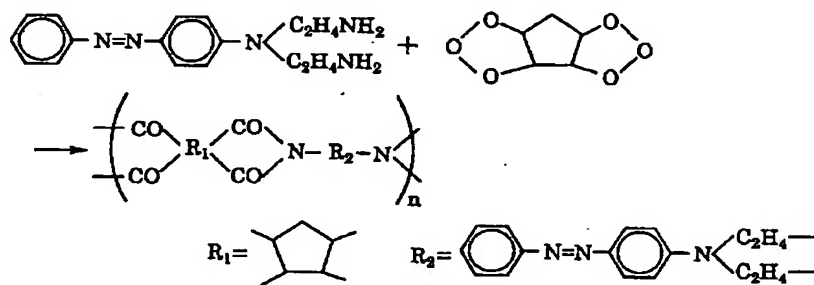
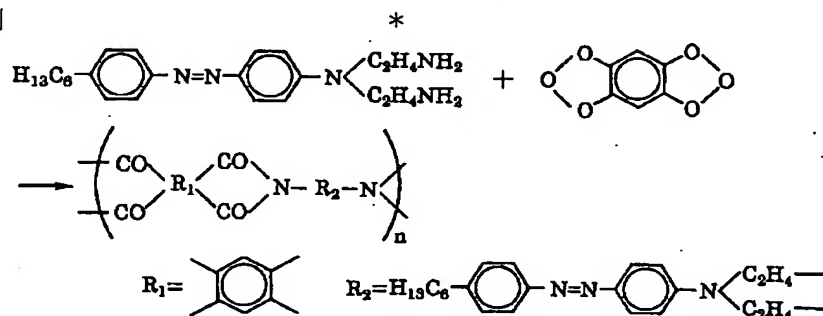
30

40

50

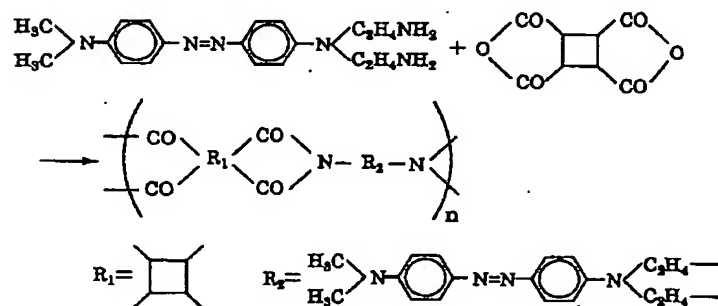
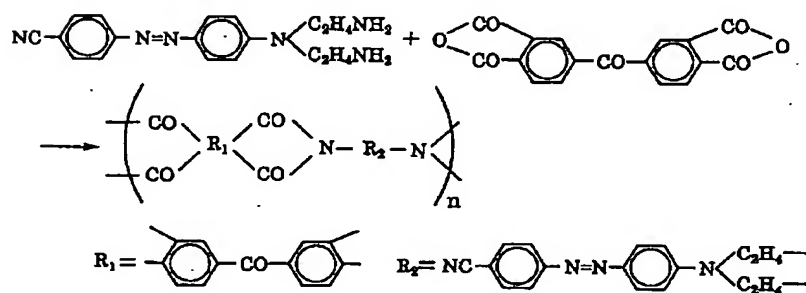
酸溶液を得る。これにN-メチル-2-ピロリドン30部を追加して5%ポリアミク酸溶液を調整し、ガラス基板上に乾燥膜厚約0.6-0.7 $\mu\text{m}$ となるようにスピコートし、200℃で1時間加熱して該ポリイミド薄膜を得る。

【0106】実施例



【0108】

※ ※ 【化25】



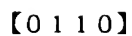
【0109】

【化26】

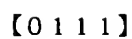
\* 実施例8, 9に準じて下記のジアミンとテトラカルボン酸無水物を反応させて、表2に示すポリイミドを得ることが出来る。

【0107】

【化24】

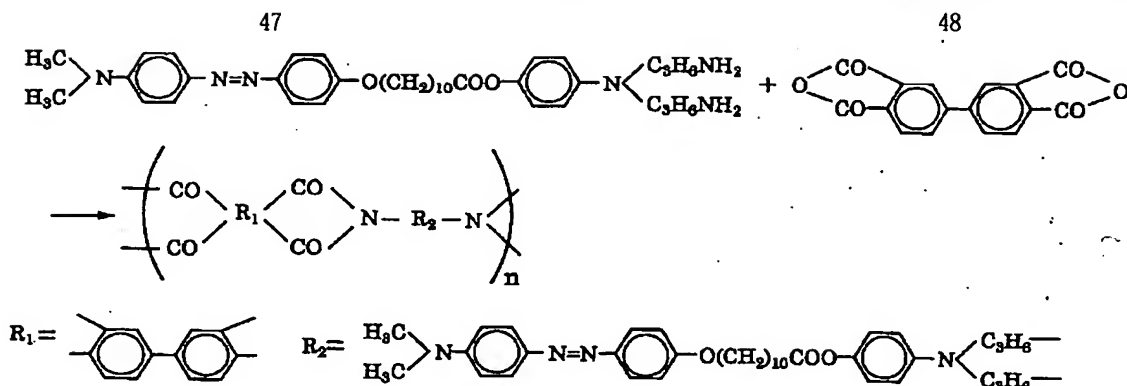


\* \* 【化27】



【化28】





#### 【0112】実施例10

実施例1において作製したポリアミド薄膜塗布基板に、実施例1と同様にして得られる直線偏光を図6に示されるストライプ状のマスクを介して該ポリアミド薄膜を形成したガラス基板の膜面上に50cmの距離から1分間照射して、1の偏光照射部分の光活性基の分子軸を一定方向に配列させる。次いで、90°回転した直線偏光を図7に示されるストライプ状のマスクを介して、該ポリアミド薄膜塗布基板の未露光部の膜面上に50cmの距離から1分間照射して、2の偏光照射部分の光活性基の分子軸を1とは90°異なる方向に配列させる。

#### 【0113】会合性二色性色素膜の作製。

C.I.Direct Blue 1を1部、C.I.Direct Blue 67を1部、C.I.Direct Red 79を0.5部、C.I.Direct Orange 39を0.5部、エマルゲン108（ノニオン界面活性剤：花王（株）製）0.06部を脱イオン水26.94部に加熱溶解し色素溶液を調製する。この色素溶液を上記ポリアミド薄膜基板の膜面上にスピコートし、40℃、60%RHの条件下に乾燥して、偏光軸が90°異

#### 【0114】実施例11

実施例4において作製したポリアミド薄膜塗布基板に、実施例4と同様にして得られる直線偏光を図6に示されるストライプ状のマスクを介して該ポリアミド薄膜を形成したガラス基板の膜面上に50cmの距離から1分間照射して、1の偏光照射部分の光活性基の分子軸を一定方向に配列させる。次いで、90°回転した直線偏光を図7に示されるストライプ状のマスクを介して、該ポリアミド薄膜塗布基板の未露光部の膜面上に50cmの距離から1分間照射して、2の偏光照射部分の光活性基の分子軸を1とは90°異なる方向に配列させる。

#### 【0115】会合性二色性色素膜の作製。

C.I.Direct Blue 83を1部、C.I.Direct Blue 67を1部、C.I.Direct Red 2を0.5部、C.I.Direct Orange 39を0.5部、エマルゲン108（商品名：ノニオン界面活性剤：花王（株）製）0.06部を脱イオン水26.94部に加熱溶解し色素溶液を調製する。この色素溶液を上記ポリアミド薄膜基板の膜面上にスピコート

し、40℃、60%RHの条件下に乾燥して、偏光軸が90°異なった2種類のストライプ状の本発明の偏光素子を得る。

#### 【0116】実施例12

実施例1において作製したポリアミド薄膜塗布基板に、実施例1と同様にして得られる直線偏光を該ポリアミド薄膜を形成したガラス基板の膜面上に50cmの距離から1分間照射して、偏光照射部分の光活性基の分子軸を一定方向に配列させる。

#### 【0117】会合性二色性色素膜の作製。

C.I.Direct Blue 15を3部、エマルゲン108（商品名：ノニオン界面活性剤：花王（株）製）0.02部を脱イオン水6.98部に加熱溶解し青色色素溶液を調製する。次にC.I.Direct Red 28を3部、エマルゲン108（商品名：ノニオン界面活性剤：花王（株）製）0.02部を脱イオン水6.98部に加熱溶解し赤色色素溶液を調製する。更にC.I.Direct Green 85を3部、エマルゲン108（商品名：ノニオン界面活性剤：花王（株）製）0.02部を脱イオン水6.98部に加熱溶解し緑色色素溶液を調製する。この色素溶液をスクリーン印刷法でストライプ状に青、赤、緑それぞれ別に上記ポリアミド薄膜基板の膜面上に印刷し、40℃、60%RHの条件下に乾燥して、本発明の青、赤、緑のストライプ状の偏光素子を得る。

#### 【0118】

【発明の効果】本発明によれば、直線偏光を照射した光活性基を有する液晶性高分子薄膜層に二色性分子をマイクロパターン状に配列させるだけで偏光素子を得られる。延伸操作が必要ないのでガラス基板のような延伸不可能な基板上にも直接偏光素子を作り込むことが可能となった。又、照射する直線偏光の偏光軸を変えるだけで二色性分子の配列を変えることが可能であり、そのため基板上に偏光軸が異なるマイクロパターン偏光素子の製造が可能となった。この基板を使用した液晶表示素子は容易に立体画像表示が可能となる。

#### 【0119】

#### 【図面の簡単な説明】

【図1】実施例1で得られた偏光素子の可視吸収スペクトル（図においてA（平行）は偏光軸が配向色素の分子

20

30

40

50

長軸と平行な場合の吸光度を、又A（垂直）は偏光軸が配向色素の分子長軸と垂直な場合の吸光度をそれぞれ示す。以下の図において同様）

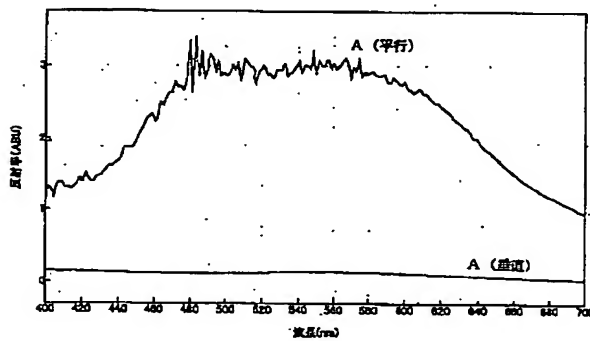
【図2】実施例2で得られた偏光素子の可視吸収スペクトル

【図3】実施例3で得られた偏光素子の可視吸収スペクトル

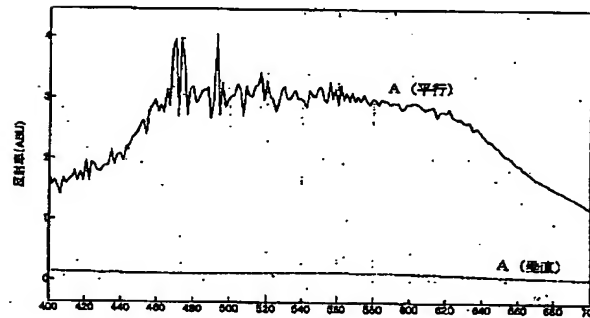
【図4】実施例4で得られた偏光素子の可視吸収スペクトル

\*

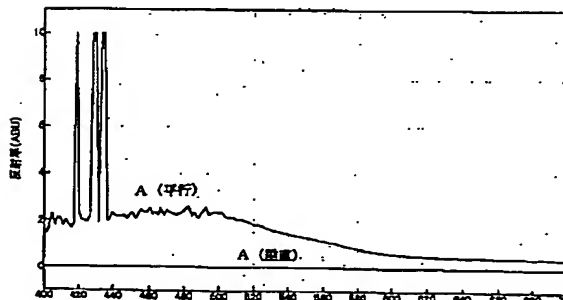
【図1】



【図3】



【図5】

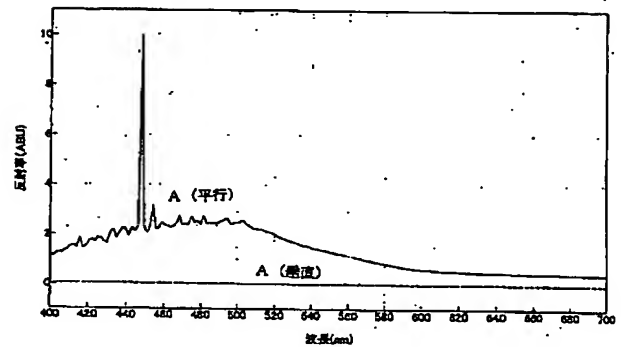


\* 【図5】実施例5で得られた偏光素子の可視吸収スペクトル

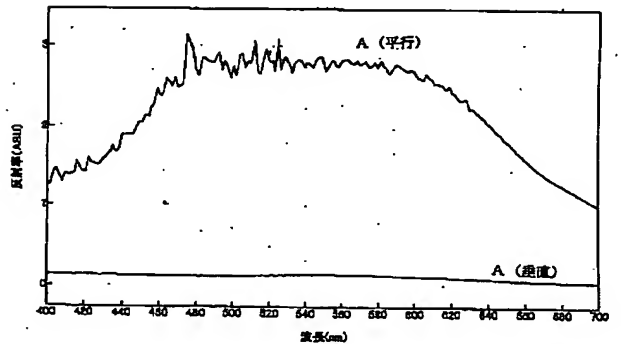
【図6】長さ50mm、幅aμmの遮光部がbμmの間隔をおいて並んでいるテスト用マスク

【図7】長さ50mm、幅aμmの遮光部がbμmの間隔をおいて並んでいるテスト用マスク。b>aであり、重ね合わせた場合に図6の遮光部と遮光部の間に図7の遮光部が入る位置関係にある。

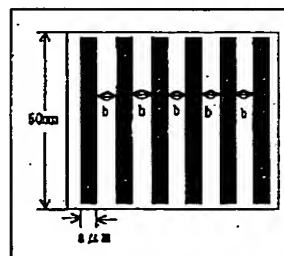
【図2】



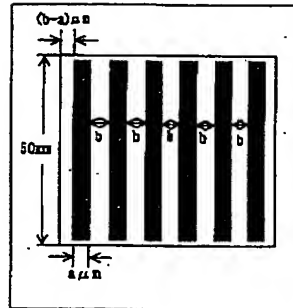
【図4】



【図6】



【図7】



---

フロントページの続き

(72)発明者 市村 國宏  
神奈川県横浜市緑区藤ヶ丘2丁目23番16号

(72)発明者 玉置 敬  
茨城県つくば市東1丁目1番 工業技術院  
物質工学工業技術研究所内